

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет математики, фізики та інформаційних технологій

(повне найменування інституту/факультету)

Кафедра загальної фізики і фізики теплоенергетичних та хімічних процесів

(повна назва кафедри)

Д и п л о м н а р о б о т а

бакалавра

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему: **«Якісний аналіз процесів кластеризації водних розчинів
спиртів»**

«Qualitative analysis of water-alcohols solutions of clusterization processes»

Виконала: студентка денної форми навчання

напряму підготовки 6.040203 Фізика

Абусерідзе Ганна Темурівна

Керівник д.ф.-м.н., проф. Гоцульський В.Я. _____

Рецензент д.ф.-м.н. проф. Маломуж М.П.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ ____ від ____ . ____ .2019 р.

Захищено на засіданні ЕК № ____

протокол № ____ від ____ . ____ .2019 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри

Голова ЕК

(підпис)

Гоцульський В.Я.

(підпис)

Шевчук В.Г.

Одеса – 2019

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Особливості водних розчинів спиртів та моделі їх опису.....	5
1.1. Особливі точки водних розчинів.....	5
1.2. Особливості контракції водних розчинів спиртів гомологічного ряду метанолу.....	
81.3. Підхід до описання особливих точок водно-спиртових розчинів їх кластеризацією.....	18
1.4. Ленгмюрова групова модель розчину та використання в ній кластерів.....	19
Постановка задачі.....	22
2. Наближення третього компонента у бінарних розчинах вода-одноатомні спирти.....	23
2.1. Асоціювання у розчинах з сильними водневими зв'язками.....	23
2.2. Коефіцієнт кластеризації у розчинах вода-метанол.....	25
2.3. Коефіцієнт кластеризації у водних розчинах послідовних елементах метанолового ряду.....	29
Результати роботи та висновки	34
Список використаних джерел	35

ВСТУП

Добре відомо, що властивості водних розчинів одноатомних спиртів істотно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів [1-2]. Це явище проявляється в поведінці таких фізичних властивостей як інтенсивність молекулярного розсіяння світла в околі особливих точок розчинів [3-5], адіабатична стисливість [6] та теплоємність [7] у виникненні аномально великих часів релаксації [4, 8] та навіть у поведінці найпростішої термодинамічної характеристики системи - її контракції (зменшення об'єму при утворенні розчину) [9-12].

Актуальність. З точки зору теорії молекулярної будови, всі ці та інші особливості поведінки розчинів [13] обумовлено процесами кластеризації в них.

Перші чіткі та систематичні уявлення про роль кластерів у поведінці властивостей розчинів були сформульовані Д.І. Менделєєвим [14] ще близько 150 років тому. В подальшому ці погляди розвивалися та уточнювалися. Зокрема, в [9-11] встановлено, що в околі особливої точки у водних розчинах етанолу за мольної частки спирту $x_p = 0.077$, відбувається взаємний перетин концентраційних залежностей контракцій, що відповідають різним температурам експерименту. Саме таку ж залежність має надлишковий об'єм розчину [15, 16].

Здавалося б природним вважати, що за малих концентрацій етанолу $x \ll x_p$ кожна його молекула буде пов'язаною з усіма молекулами води, що утворюють її найближче оточення. Але таке припущення не є цілком задовільним, оскільки не відображає той факт, що введення молекул етанолу до води є пов'язаним з витратами енергії на зміну її локальної структури. Оскільки енергія взаємодії між молекулами води та етанолу лише незначно перевищує енергію взаємодії між молекулами вода-вода та етанол-етанол, то кожна молекула етанолу буде пов'язана лише з частиною молекул води із її оточення. Це можна переформулювати еквівалентним

чином: тільки частина молекул етанолу буде утворювати елементарні кластери, а інша частина буде залишатись некластеризованою.

Важливою характеристикою водного розчину спиртів є ступень його кластеризації $Z_a(x, T)$, або відношення числа молекул алкоголю $N_a^{(c)}$, які є кластеризованими, до повного їх числа N_a : $Z_a(x, T) = \frac{N_a^{(c)}}{N_a}$.

Мета роботи. Основна увага в представленій роботі буде сфокусована на визначенні ступеня кластеризації в розчинах вода-етанол в усьому інтервалі зміни концентрації.

Для досягнення мети роботи необхідно розв'язати **такі задачі**:

- створення багатокомпонентної моделі водно-спиртового розчину;
- розрахунок концентраційних залежностей ступеня асоціювання молекул спирту та молекул води;
- порівняння ступенів кластеризації для перших членів гомологічного ряду первинних одноатомних спиртів.

Об'єкт дослідження особливості волюметричних характеристик водно-спиртових розчинів.

Предмет дослідження — ступінь кластеризації у водних розчинах одноатомних спиртів як функція концентрації та температури.

РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Показано, що використання трикомпонентної моделі розчину вода-спирт дозволяє добре узгодити розрахункові та експериментальні значення волюметричних параметрів розчинів. Групова модель Ленгмюра, що використовується при розрахунках коефіцієнтів активності, може бути застосована для інших фізичних параметрів.

2. Отримані концентраційні залежності ступеню кластеризації за різних температур показують, що ліворуч від особливої точки (розбавлені розчини) із зростанням температури частка асоційованого спирту зростає. Це можна пояснити тим, що енергія взаємодії молекул вода-вода менша за пари вода-спирт. Взаємодія описується залученням Н-зв'язків, кількість яких на молекулу зменшується із зростанням температури. Тому ймовірність приєднання до кластеру вода-спирт зростає. Праворуч від особливої точки за малих концентрацій води ситуація протилежна і ступінь кластеризації падає.

3. Порівняння відповідних ступенів кластеризації для різних членів гомологічного ряду метанолу показують, що незалежні розрахунки за менших та за більших концентрацій розчинів відносно особливої точки мають різний знак кривизни залежностей для етанолу та пропанолу. Причому, ця різниця збільшується із зростанням номеру спирту у гомологічному ряді. Це можна пояснити недоліком моделі розчину, до якої необхідно вводити не формальний коефіцієнт складу кластеру, а розподіл кластерів за складом в залежності від концентрації та температури.

Абусерідзе Г.Т.

(Підпис автора роботи)

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Tager A. A. The Volumes of Mixing of Liquids and Their Importance for the Modern Theory of Solutions / A. A. Tager, L. V. Adamova // Russ. Chem. Rev. – 1980. - V. 49, № 4. – С. 325–336.
2. L.A. Bulavin, V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, and V.E. Chechko, Relaxation and equilibrium properties of dilute aqueous solutions of alcohols, Russian Chemical Bulletin, **65**, 851 (2016) [DOI: <https://doi.org/10.1007/S11172-016-1391-2>].
3. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах / М. Ф. Вукс. – Л : ЛГУ, 1977. – 320 с.
4. Вукс М. Ф. Рассеяние света растворами пропиловых спиртов в воде и тяжелой воде / М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова // Журнал структурной химии. – 1971. – Т. 12, № 4. – С. 712–713.
5. Beer G. W., Jolly D. J. Comments on “The scattering of light and phase transition in solution of tertiary butyl alcohol in water”, Optics Comm. **11**, 150 (1974) [DOI: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(74\)90205-3](https://doi.org/10.1016/0030-4018(74)90205-3)].
6. Lanshina L. V. The Compressibility, Molecular Light Scattering, and Structure of Alcoholic Solutions of Benzene / L. V. Lanshina, A. I. Abramovich // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2005. – V. 79, № 4. – P. 608-612.
7. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М. А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
8. Subramanian D. Mesoscale inhomogeneities in aqueous solutions of small amphiphilic molecules / D. Subramanian, C. T. Bougher, J. B. Klauda and etc. // Faraday discussions. – 2013. – V. 167. – P. 217–238.
9. E.S Balankina, The influence of the size and packing of molecules on the volume-thermal properties of solutions, Russian Journal of Physical Chemistry A, **82**, 1104-1109 (2008) [DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024408070091>].

10. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, and V. E. Chechko, Features of the Temperature and Concentration Dependences of the Contraction of Aqueous Solutions of Ethanol, Russian Journal of Physical Chemistry A. **87**, 1638 (2013) [DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024413100087>].

11. V.Ya. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, and V.E. Chechko, Contraction of Aqueous Solutions of Monoatomic Alcohols, Russian Journal of Physical Chemistry A, **89**, 51 (2015) [DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415010070>].

12. V. Ya. Gotsul'skiy, N. P. Malomuzh and V. E. Chechko, Particular Points of Water–Alcohol Solutions, Russian Journal of Physical Chemistry A, **89**, 207 (2015) [DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415020119>].

13. Byakov V. M. The Nanoheterogeneous Structure of Aqueous Solutions of n-Propanol / V. M. Byakov, L. V. Lanshina, O. P. Stepanova, S. V. Stepanov // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2009. – V. 83, № 2. – P. 214-219.

14. Менделеев Д. И. Растворы. Серия “Классики науки” / Д. И. Менделеев. – М.: Изд во Академии наук СССР, 1956. – 1170 с.

15. K. N. Marsh and A. E. Richards, Excess Volumes for Ethanol+Water Mixtures at 10-K Intervals from 278.15 to 338.15 K, Australian J. Chem. **33**(10), 2121, (1980).

16. Адаменко І. І. Фізика рідин та рідинних систем / І. І. Адаменко, Л. А. Булавін. - Київ : АСМІ, 2006. - 660 с.

17. Ланшина Л. В. Существование недостижимой критической точки расслаивания в водных растворах неэлектролитов / Л. В. Ланшина, М. Н. Родникова, И. Л. Чабан // Журнал физической химии. – 1992. - Т. 66, № 1. - С. 204-210.

18. Ланшина Л. В. О природе низкочастотного акустического поглощения в водных растворах неэлектролитов малых и средних концентраций / Л. В. Ланшина, Г. М. Дакар. // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 3. – С. 411–415.

19. Gotsulskiy V. Ya. Particular Points of Water–Alcohol Solutions / V. Ya. Gotsulskiy, N. P. Malomuzh, V. E. Chechko // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. - V. 89, No. 2. - P. 207–213.
20. Щукарев С. А. Исследование растворимости кислорода в смесях этилового спирта с водой / С. А. Щукарев, Г. А. Толмачева // Журнал структурной химии. – 1968. – Т. 9, № 1. – С. 21–28.
21. Гоцульський В. Я. Природа розсіяння світла водними розчинами спиртів в околі їх особливих точок / В. Я. Гоцульський, В. Є. Чечко, Ю. А. Мельнік // УФЖ. – 2015, № 8. – С. 782-794.
22. I. Langmuir, The distribution and orientation of molecules, Third Colloid Symposium Monograph. (Reinhold, N.Y., 1925) 48-75.
23. G. M. Wilson, C. H. Deal, Activity Coefficients and Molecular Structure. Activity Coefficients in Changing Environments-Solutions of Groups. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1(1), 20–23 (1962). doi:10.1021/i160001a003.
24. Я.В. Зельцер, Теплота смешения растворов этанол-вода, Ферментная и спиртовая промышленность, 4, 11 (1996).
25. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Ed. By C.D. Hongman, 44th ed. (CRC, Boca Raton, 1962).